

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 30 NOV 2004

WIPO PCT

EPO4/13017

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 56 042.4
Anmeldetag: 01. Dezember 2003
Anmelder/Inhaber: Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE
Bezeichnung: Kleb- und Dichtstoffsysteme
IPC: C 08 K, C 09 D, C 09 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. Oktober 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Kehle

Kleb- und Dichtstoffsysteme

Die Erfindung betrifft Kleb- und Dichtstoffsysteme.

Kleb- und Dichtstoffsysteme sind bekannt aus Ullmann's
Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 14,
5 Seite 227 (1997).

Sie bestehen aus hochpolymeren Stoffen mit möglichst guten
Festigkeitseigenschaften. Die meisten Kleb- und Dichtstoffe
enthalten hochmolekulare organische Stoffe als
10 Basisrohstoffe oder reaktive organische Verbindungen, die
Vorstufen polymerer Stoffe sind und im Laufe des Kleb- und
Dichtprozesses zu Polymeren reagieren.

Es ist bekannt, daß für verschiedene Klebstoff- und
15 Dichtstoffsysteme, zum Beispiel auf Basis Epoxydharz,
Polyurethanharz oder Vinylesterharz hydrophobe , pyrogene
Kieselsäuren im Vergleich zu hydrophilen, pyrogenen
Kieselsäuren sehr wirksame Thixotropiermittel sind. Darüber
hinaus lassen sich derartige Kleb- und Dichtstoffsysteme
20 mit hydrophoben, pyrogenen Kieselsäuren lagerstabiler als
mit hydrophilen, pyrogenen Kieselsäuren einstellen (Degussa
Schriftenreihe Pigmente (2001) Nr. 27 und Nr. 54).

Bekannte pyrogene Kieselsäure bewirken aufgrund ihrer
Feinteiligkeit eine erhöhte Staubentwicklung sowie eine
25 lange Einarbeitungs- beziehungsweise Benetzungszeit in
flüssigen Systemen.

Es ist weiterhin bekannt (Degussa Schriftenreihe Pigmente
Nr. 63, 2001, Seite 25), daß man auf Grund von Verdichtung
pyrogene, hydrophile Kieselsäure in kürzerer
30 Einarbeitungszeit in das Bindemittel, zum Beispiel mit
einem Dissolver oder Planetendissolver, einarbeiten kann.

Unter Einarbeitungszeit versteht man die Zeit, in der bei der Einarbeitung die feinteilige Kieselsäure völlig von der Oberfläche auf dem Bindemittel verschwunden ist, und mit dem Bindemittel benetzt ist. Je nach Ansatzgröße,

5 Dispergieraggregat und Rezeptur kann die Einarbeitungszeit bis zu mehreren Stunden dauern und ist damit in vielen Anwendungen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Herstellung des Produktes.

10 Durch die Verdichtung der Kieselsäure erreicht man eine reduzierte Staubentwicklung der Kieselsäure. Das geringere Volumen der verdichteten Kieselsäure kann auch bei der Anlagenplanung der Dispergieraggregate von Vorteil sein.

Nachteiligerweise nimmt die Viskosität des Bindemittels, das pyrogene Kieselsäure enthält, bei den meisten
15 Anwendungen bei der Verdichtung mit zunehmender Stampfdichte der pyrogenen Kieselsäure deutlich ab. Ebenso verschlechtert sich die Dispergierbarkeit der Kieselsäure bei der Verdichtung mit zunehmender Stampfdichte. Dies äußert sich zum Beispiel in Form von Stippenbildung und
20 einer höheren Oberflächenrauigkeit. Beide Effekte sind signifikante Nachteile. Aus diesem Grund kann verdichtete hydrophile, pyrogene Kieselsäure nur relativ begrenzt in Kleb- und Dichtstoffen eingesetzt werden.

Es besteht somit die Aufgabe, Kleb- und Dichtstoffsysteme
25 herzustellen, bei denen obige Nachteile nicht auftreten.

Gegenstand der Erfindung sind Kleb- und Dichtstoffsysteme auf Basis Epoxidharze, Polyurethan, silanterminierte Polymere, Silikone, ungesättigte Polyesterharze, Vinylesterharze, Acrylate, Polyvinylacetat,
30 Polyvinylalkohol, Polyvinylether, Ethylen-Vinylacetat, Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, Polyvinylacetate, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Styrol-Butadien-Kautschuk, Chloroprenkautschuk, Nitrilkautschuk, Butylkautschuk, Polysulfid, Polyethylen, Polypropylen, fluorierte

Kohlenwasserstoffe, Polyamide, gesättigte Polyester und Copolyester, Phenol-Formaldehydharze, Kresol-/Resorzin-Formaldehydharze, Harnstoff-Formaldehydharze, Melamin-Formaldehydharze, Polyimide, Polybenzimidazole,
5 Polysulfone, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% einer verdichteten, hydrophoben, pyrogenen Kieselsäuren enthalten.

Ein bevorzugter Gegenstand der Erfindung kann ein 2-Komponenten-Mischsystem oder auch 1-Komponenten-System
10 sein.

Dichtstoffe können sein:

Nichtmetallische sowohl plastische als auch elastische Werkstoffe mit Adhäsionseigenschaften zum Ausfüllen von
15 Fugen und Hohlräumen zwischen Werkstoffanschlüssen, die nach dem Abbinden an den Werkstofflanken haften und die Fugen gegenüber Umweltmedien abdichten. Bei den Dichtstoffen wird wie bei den Klebstoffen zwischen physikalisch abbindenden und chemisch härtenden
20 (vernetzenden) Systemen unterschieden. Dichtstoffe enthalten neben dem Grundpolymer als weitere Bestandteile zum Beispiel Weichmacher, Lösemittel (zum Beispiel Ketone), Wasser, Füllstoffe (zum Beispiel Kreide), Thixotropiermittel (zum Beispiel pyrogene Kieselsäure),
25 Haftvermittler (zum Beispiel Silane), Farbpasten (zum Beispiel Pigmentruß), sowie weitere Additive (zum Beispiel Katalysatoren, Alterungsschutzmittel).

Klebstoffe können sein:

30 Nichtmetallische Stoffe, die Fügeteile durch Flächenhaftung und innere Festigkeit (Adhäsion und Kohäsion) verbinden können. Unter Klebstoffen sind demnach Produkte zu

verstehen, die gemäß ihrer jeweiligen chemischen Zusammensetzung und dem vorliegenden physikalischen Zustand zum Zeitpunkt des Auftrags auf die zu verbindenden Fügeteile eine Benetzung der Oberflächen ermöglichen und in ihrer Klebfuge die für die Kraftübertragung zwischen den Fügeteilen erforderliche Klebschicht ausbilden. Klebstoffe enthalten wie Dichtstoffe ähnliche Komponenten neben dem Grundpolymer, wie zum Beispiel Lösemittel (zum Beispiel Ketone), Wasser, Füllstoffe (zum Beispiel Kreide), Thixotropiermittel (zum Beispiel pyrogene Kieselsäure), Haftvermittler (zum Beispiel Silane), Farbpasten (zum Beispiel Pigmentruß) sowie weitere Additive (zum Beispiel Katalysatoren, Alterungsschutzmittel).

Klebstoffe haben im Vergleich zu Dichtstoffen höhere Zugscherfestigkeiten und geringere Dehnwerte, das heißt Klebstoffe sind hart bis elastisch und Dichtstoffe elastisch bis plastisch.

Epoxyharze können sein:

Epoxidharze werden beispielsweise durch Kondensation von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan, auch Bishenol A genannt, und Epichlorhydrin in basischen Milieu hergestellt. Es entstehen je nach den eingesetzten Äquivalenten beider Edukte Glycidylether mit unterschiedlicher Molmasse. In den letzten Jahren haben auch Epoxidharze aus Bisphenol F, Novolak-Epoxidharze sowie cycloaliphatische und heterocyklische Epoxidharze Bedeutung erlangt.

Da Epoxidharze allein schlechte Filmbildner sind, bedarf es einer Molekülvergrößerung durch geeignete Vernetzungsmittel. Als Vernetzungsmittel für Epoxidharze werden beispielsweise Polyamine, Polyaminoamide, Carbonsäureanhydride und Dicyandiamide eingesetzt. Bei den Aminhärtern unterscheidet man zwischen aliphatischen-,

cycloaliphatischen-, aroatischen- und araliiphatischen Polyaminen. Die Aushärtung findet ohne Abspaltung von Reaktionsprodukten statt. Dabei erfolgt in der Regel die Addition eines reaktionsfähigen Wasserstoffatoms an die Epoxidgruppe, wobei eine Hydroxylgruppe entsteht.

Polyurethanharze können sein:

Die Polyurethane, auch Polyisocyanatharze genannt, leiten sich von der Isocyansäure ab. Als eine äußerst reaktionsfreudige Verbindung addiert sie sehr leicht Verbindungen, die über ein aktives (bewegliches) Wasserstoffatom verfügen. Bei dieser Reaktion wird die Doppelbindung zwischen dem Stickstoff und dem Kohlenstoff aufgespalten, wobei der aktive Wasserstoff an den Stickstoff und die R₂-O-Gruppe an den Kohlenstoff zu einer Urethangruppe gebunden wird. Um zu höhermolekularen vernetzten Polyurethanen zu gelangen, wie sie für Kleb- und Dichtstoffschichten erforderlich sind, sind als Reaktionspartner Ausgangsprodukte mit mindestens zwei funktionellen Gruppen wie Di- oder Triisocyanate, zum Beispiel Diphenylmethan-4,4-diisocyanat (MDI) mit polymeren Anteilen oder Reaktionsprodukt von Toluylendiisocyanat (TDI) und Polyolen), und höherwertige Alkohole (Diole bzw. Polyole, Verbindungen mit mehreren Hydroxylfunktionen im Molekül) vorzusehen. Derartige Alkohole können z.B. auch in Form gesättigter Polyester vorliegen, die mit einem Überschuß von Polyalkoholen hergestellt werden.

Zweikomponenten-Reaktionsklebstoffe bestehen aus einem niedrigmolekularen Polyisocyanat und einem gleichfalls verhältnismäßig niedrigmolekularen Polyesterpolyol, zum Beispiel Polyalkylenpolyadipat. Nach der Vereinigung beider Komponenten bilden sich im Klebstoff beziehungsweise in der Klebschicht Urethangruppen.

Einkomponenten-Reaktions-Klebstoffe bestehen aus einem höhermolekularen Polyisocyanat-Polyurethan, das mit Luftfeuchte reagiert und so abbindet. Im Grunde handelt es sich zwar auch hier um zwei miteinander reagierende chemische Komponenten, der Klebstoffverarbeitung wird aber nur eine physikalische Komponente zugeführt. Da die einfachen niedrigmolekularen Polyisocyanate bei einer Reaktion mit Feuchtigkeit relativ harte und spröde Klebschichten mit niedrigen Festigkeitswerten bilden, geht man bei den Einkomponentensystemen von vorvernetzten Polymeren, sogenannten Prepolymeren, aus. Diese Verbindungen werden aus höhermolekularen Polyolen mit einem stöchiometrischen Überschuß an Isocyanat hergestellt. Auf diese Weise liegen Verbindungen vor, die bereits über Urethanbindungen verfügen, die aber andererseits noch reaktionsfähige Isocyanatgruppen besitzen, die der Reaktion mit Feuchtigkeit zugänglich sind. Die Reaktion mit Wasser verläuft unter Ausbildung einer Harnstoffbindung ab. Die bei der Zerfallsreaktion entstehenden primären Amine setzen sich unmittelbar mit weiteren Isocyanatgruppen zu Polyharnstoffen um. Bei den Einkomponentensystemen liegen im ausgehärteten Polymer demnach sowohl Urethan- als auch Harnstoffverbindungen vor.

Lösemittelhaltige Polyurethanklebstoffe gibt es als physikalische abbindende und und chemisch reagierende Systeme. Bei den physikalische abbindenden Systemen liegt das Polymer als hochmolekulares Hydroxypolyurethan vor, als Lösemittel dient zum Beispiel Methylethylketon. Die chemisch reagierenden Systeme beinhalten außer dem Hydroxypolyurethan noch ein Polyisocyanat als Vernetzer und als zweite Komponente .

Dispersionsklebstoffe enthalten ein hochmolekulares Polyurethan in Wasser dispergiert.

Bei thermisch aktivierbaren Polyurethanklebstoffen liegt die Isocyanatkomponente „verkappt“ bzw. „blockiert“ in

einer Verbindung vor, die die Isocyanatkomponente erst bei höhere Temperatur abspaltet.

Reaktive Polyurethan-Schmelzklebstoffe werden durch Verwendung von höhermolekularen, kristallisierenden und schmelzbaren Diol- und Isocyanatkomponenten hergestellt. Diese werden bei Temperaturen von ca. 70 °C bis 120 °C auf die Füge-teile als Schmelzklebstoffe (Hotmelts) aufgetragen. Nach der Abkühlung (physikalisch abbindend) erhält die Klebung eine ausreichende Anfangsfestigkeit, die eine schnelle Weiterverarbeitung ermöglicht. Anschließend erfolgt dann durch zusätzliche Feuchtigkeitseinwirkung auf die noch vorhandenen reaktionsfähigen Isocyanatgruppen die Vernetzung über Harnstoffbindungen (chemische Reaktion) zu dem Klebschichtpolymer.

15

Silanterminierte Polymere können sein:

Unter den Begriff silanterminierte oder auch silanmodifizierte Polymere fallen alle diejenigen Prepolymere, die an den Kettenenden - oder auch seitenständig - Silylgruppen mit mindestens einer hydrolysierbaren Bindung tragen, im Polymergerüst jedoch nicht die für die Silikone typische Siloxanbindung (SiR_2O)_n aufweisen.

Im allgemeinen kann man davon ausgehen, daß jegliches silanmodifiziertes Polymer unabhängig von seiner chemischen Struktur die Eigenschaften eines Hybrids aufweist: die Härtung erfolgt ähnlich wie bei den Silikonen und die weiteren Eigenschaften werden durch die verschiedenen möglichen Polymergrundgerüste zwischen den Silylgruppen geprägt. Silanterminierte beziehungsweise silanmodifizierte Polymere lassen sich in ihrem Aufbau zwischen den Polyurethanen und Silikonen einordnen.

Die Synthese des silanmodifizierten Polymers umfaßt mehrere Stufen. Ausgangsbasis ist zwei- oder dreiwertiges Polyoxypropylenglykol, welches in die entsprechende Bis-Allylverbindung übergeführt wird. Diese wird zum
5 gewünschten Endprodukt zum gewünschten Endprodukt Bis (3-(methyldimethoxysilyl)propyl)polyoxypropylen umgesetzt.

Die hierdurch in die Ketten eingeführten Silylgruppen vernetzen über Mechanismen, wie sie in der Silikonchemie bekannt sind, das heißt, unter Abspaltung geringer Mengen
10 von Wasser oder Methanol und geben so ein elastisches und unlösliches Netzwerk.

Es gibt noch weitere Methoden wie man zu Dicht- und Klebstoffen auf der Basis silikonmodifizierter Polymere gelangen kann, zum Beispiel die Umsetzung von NCO-
15 terminierten Prepolymeren mit entsprechend reaktiven Amino- oder Mercaptosilanen zu den gewünschten Verbindungen. Im „Polymer backbone“ können alle nur erdenklichen, sinnvollen Strukturelemente wie Ether-, Ester-, Thioether-, oder Disulfidbrücken enthalten sein. Der umgekehrte Fall, bei
20 dem ein NH_2 -, SH -, oder OH -terminiertes Prepolymer mit einem Isocyanat silan umgesetzt werden kann, ist ebenfalls denkbar. Die Addition von endständigen Merkaptogruppen (entweder im Prepolymer oder im Silan) an C-C-Doppelbindungen bietet einen weiteren, technisch
25 interessanten Weg.

Silikone können sein:

Die Silikone unterscheiden sich grundsätzlich von allen anderen organischen Polymersubstanzen, die aus
30 Kohlenstoffketten oder -ringen aufgebaut sind. Zwei Merkmale sind für Silikone typisch:

- der Aufbau aus Silizium-Sauerstoff-Bindungen (Siloxanbindungen) als molekülverknüpfende Elemente

- ein Gehalt an Kohlenwasserstoffgruppen als Substituenten, im allgemeinen Methylgruppen, in selteneren Fällen Phenylgruppen.

Es handelt sich um linear oder überwiegend linear aufgebaute Moleküle die Diorganopolysiloxane, die über endständige Silanol-Endgruppen verfügen. Nach der chemischen Terminologie sind die Silikone als Polyorganosiloxane aufzufassen, sie weisen im Grundgerüst eine rein anorganische Struktur auf, die durch Einbau organischer Gruppen ergänzt wird; dabei ist das Siliziumatom in der Lage, ein oder mehrere organische Gruppen an sich zu binden.

Für die Aushärtung zu Klebschichten bzw. Klebdichtungen sind die beiden folgenden Reaktionsmechanismen möglich:

15 Einkomponenten -RTV-Systeme:

Der Abbindevorgang erfolgt bei Raumtemperatur durch Luftfeuchtigkeit (=RTV-1, Raum-Temperatur-Vernetzung). Ausgangsprodukte sind Polydimethylsiloxane. Um die beschriebene Eigenkondensation an den Hydroxylgruppen und somit vorzeitige Polymerbildung zu verhindern, werden die endständigen OH-Gruppen durch sogenannte Vernetzer blockiert. Diese Vernetzer haben zwei Aufgaben. Zum einen, die erwähnte OH -Gruppenblockierung bis zur Anwendung des Klebstoffes sicherzustellen, zum anderen bei Zutritt von Feuchtigkeit in die mit dem Kleb- oder Dichtstoff gefüllte Fuge eine Vernetzung zum Polymer zu ermöglichen. In diesem Stadium wirkt der Vernetzer als „Blockierer“ der OH-Gruppen unter gleichzeitiger Vermehrung der funktionellen Gruppen für die spätere Vernetzung. Vom chemischen Aufbau betrachtet sind die Vernetzer hydrolyseempfindliche Substanzen. Unterschieden wird in basische

Verbindungen (Verbindungen mit primären Aminogruppen), saure (Verbindungen mit einer Acetoxygruppe) und neutrale

(Verbindungen mit zum Beispiel Alkoxygruppen oder Säureamidgruppen). Der Abbindevorgang erfolgt unter Einfluß von Feuchtigkeit, die zu einer Hydrolyse des Vernetzers und der Freisetzung des resultierenden Spaltproduktes unter
5 gleichzeitiger Vernetzung der Siloxanketten über Sauerstoffbrücken führt.

Zweikomponenten-RTV-Systeme

Diese als RTV-2 bezeichneten Systeme finden insbesondere da Anwendung , wo die RTV-1-Systeme aufgrund zu geringer
10 Luftfeuchtigkeit oder zu großer Klebschichtdicken beziehungsweise -flächen nicht mehr oder zu langsam aushärten. Es werden zwei Reaktionsarten unterschieden:

Kondensationsvernetzung:

Die beiden Komponenten bestehen aus einem Kieselsäureester und aus einem Hydroxypolysiloxan. Der Kieselsäureester
15 vermag unter der Einwirkung eines ihm zugegebenen Katalysators (zinnorganische Verbindung) vier Siloxanmoleküle bei gleichzeitiger Alkoholabspaltung zu binden. Auf diese Weise entstehen sehr verzweigte
20 Netzstrukturen.

Additionsvernetzung:

In diesem Falle bestehen die beiden Komponenten aus einem Siloxan mit endständiger Vinylgruppe und aus einem Siloxan mit Silizium-Wasserstoff-Bindungen. Unter
25 Katalysatoreinwirkung erfolgt eine Additionsvernetzung ohne Bildung eines Nebenproduktes. Die Siliziumatome werden also wechselseitig sowohl über Sauerstoffatome als auch über zwei Methylengruppen mit einander verknüpft.

30 Ungesättigte Polyesterharze können sein:

Sie werden durch eine Polykondensation von ungesättigten und gesättigten Di- oder Polycarbonsäuren mit Alkoholen erhalten. Bei geeigneter Reaktionsführung bleiben die

Doppelbindungen in der Säure und/oder dem Alkohol enthalten und ermöglichen auf diese Reaktionen mit ungesättigten Monomeren, zum Beispiel Stryol, nach dem Prinzip der Polymerisation.

- 5 Folgende ungesättigte Dicarbonsäuren werden eingesetzt:
Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Fumarsäure.

Gesättigte Dicarbonsäuren:

- Ortho-Phthalsäure bzw. Ortho-Phthalsäureanhydrid,
Isophthalsäure, Therephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure,
10 Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure,
Sebazinsäure, Hetsäure, Tetrabromphthalsäure

Folgende Glykole werden eingesetzt:

- Propylenglykol-1,2 , Ethylenglykol, Butylenglykol,
Neopentylglykol,
15 2,2,4-Trimethyl-pentandiol-1,3, Dibromneopentylglykol,
Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol,
Pentaerythritdiallylether, Dicyclopentadien

Monomere für die Vernetzung:

- Styrol, Alpha-Methylstryol, Meta- und para-Methylstyrol,
20 Methylmethacrylat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat

Die Zahl der möglichen Ausgangsstoffe ist mit dieser Aufzählung noch nicht erschöpft, der Fachmann wird, je nach Rohstofflage, noch andere Verbindungen einsetzen können.

- Des weiteren ist die Anlagerung von Dicyclopentadien
25 gebräuchlich, wodurch die Reaktivität der Harze modifiziert wird. Die entstandenen sogenannten „ungesättigten Polyesterharze“ können als solche oder in Verbünnung mit reaktiven Monomeren Verwendung finden. Reaktive Monomere sind Styrol, Stilben, Ester der Acrylsäure, Ester der
30 Methacrylsäure, Diallylphtalat und andere ungesättigte Verbindungen, sofern sie eine hinreichend niedrige Viskosität und ausreichende Mischbarkeit mit dem ungesättigten Polyesterharz aufweisen.

Vinylharze können sein:

Vinylesterharze besitzen von der chemischen Seite eine gewisse Artverwandtschaft zu den UP-Harzen, insbesondere was Härtingsreaktion, Verarbeitungstechnik und Einsatzgebiet betrifft. Es handelt sich hierbei um Polyaddukte aus flüssigen Epoxidharzen und Acrylsäure. Durch Reduzierung von Estergruppen in der Molekülkette sind diese Harze besser hydrolysebeständig bei gleichzeitig guter Elastizität und Schlagzähigkeit. Als Monomere für die Vernetzung werden die gleichen wie bei den ungesättigten Polyesterharzen verwendet, insbesondere Styrol.

Acrylate können sein:

Unter dem Sammelbegriff Klebstoffe auf Acrylatbasis fallen alle Reaktionsklebstoffe, deren Aushärtung über die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung der Acryl-Gruppe erfolgt.

Besondere Bedeutung in Klebstoff-Formulierungen haben die Methacrylsäureester und die alpha-Cyanoacrylsäureester erlangt. Die Aushärtung der Acrylat-Klebstoffe erfolgt durch Polymerisation, bei der durch einen Initiator eine Kettenreaktion ausgelöst wird, die zu einer kontinuierlichen von Molekülen (Monomeren) über die Kohlenstoff-Doppelbindung zum ausgehärteten Klebstoff führt. Die Polymerisation der „Acrylat“-Klebstoffe kann durch Radikale (radikalische Polymerisation) ausgelöst werden, bei den alpha-Cyanoacrylaten aber außerdem auch durch Anionen (anionische Polymerisation). Je nachdem welcher Polymerisationsmechanismus für die Härtung benutzt wird werden die Acrylat-Klebstoffe auch in folgende Gruppen unterteilt.

- anionisch härtende Klebstoffe: alpha- Cyanoacrylate 1-Komponenten-Klebstoffe

- radikalisch härtende Klebstoffe: anaerobe 1-Komponenten-Klebstoffe
- - radikalisch härtende Klebstoffe: 2-Komponenten-Klebstoffe

5 Bei den Dichtstoffen auf der Grundlage von
Polyacrylsäureestern bzw. Acrylsäureestercopolymeren und
Polymethacrylsäureestern unterscheidet man zwischen
lösemittelhaltigen und wäßrigen Systemen. Polyacrylat-
10 Dichtstoffe härten physikalisch durch Verdunsten des
Lösungsmittels oder des Dispersionswassers.

Polyvinylacetate können sein:

Polyvinylacetat ist das Polymerisationsprodukt des
Vinylacetats. Aufgrund der in dem Molekül vorhandenen stark
15 polaren Acetatgruppe besitzt das Polyvinylacetat sehr gute
Haftungseigenschaften auf vielen Fügeflächen. Ein
Verwendung erfolgt vorwiegend als Dispersionsklebstoff mit
ca. 50 bis 60 % Festkörpergehalt, zum Teil auch auf Basis
von Vinylacetat-Copolymersaten (zum Beispiel mit
20 Vinylchlorid).

Polyvinylalkohole können sein:

Polyvinylalkohol entsteht als Verseifungsprodukt des
Polyvinylacetats und analoger anderer Polyester. Je nach
25 Molekulargewicht liegt der Polyvinylalkohol als mehr oder
weniger hochviskose Flüssigkeit vor. Verwendet wird er zum
Beispiel zum Kleben cellulosehaltiger Werkstoffe wie
Papier, Pappe, Holz u. dgl., weiterhin als Schutzkolloid
zur Stabilisierung und Erhöhung der Abbindegeschwindigkeit
30 von Dispersionsklebstoffen.

Polyvinylether können sein:

Von den Polyvinylethern sind insbesondere die folgenden drei Polymere als Klebstoffgrundstoffe von Interesse:

- Polyvinylmethylether
- 5 - Polyvinylethylether
- Polyvinylisobutylether

Bei den Polyvinylethern mittlerer Polymerisationsgrade handelt es sich um klebrige Weichharze, die sehr gute Haftungeigenschaften an porösen und glatten Oberflächen besitzen. Der Polyvinylmethylether zeichnet sich besonders dadurch aus, daß er aufgrund seiner Wasserlöslichkeit auch wieder anfeuchtbar ist und somit zum Beispiel im Gemisch mit Dextrin oder tierischen Leimen als Gummierung auf Etikettenpapieren diesen eine verbesserte Haftung verleiht. 10
15 Wegen ihrer permanenten Klebrigkeit sind Polyvinylether auch in druckempfindlichen Klebstoffen (Haftklebstoffe) im Einsatz.

Ethylenvinylacetate können sein:

20 Copolymerisat aus Ethylen und Vinylacetat. In dem Molekülaufbau sind die Vinylacetatmoleküle statistisch in die Ethylenkette eingebaut. Während das Polyvinylacetat gegenüber Temperaturbeanspruchung aufgrund von Essigsäureabspaltung relativ instabil ist, sind die 25 Copolymerisate mit Ethylen im Hinblick auf Oxidation und thermischen Abbau wesentlich beständiger. Aus diesem Grunde gehören EVA-Copolymere (bei ca. 40 % Vinylacetatanteil) zu einer wichtigen Gruppe von Schmelzklebstoffen.

Ethylen-Acrylsäure-Copolmere können sein:

Copolmerisate aus Ethylen und Acrylsäure beziehungsweise Acrylsäureestern.

- 5 Diese Copolmere, die die chemische Resistenz des Polyethylens mit den guten Eigenschaften der Säure- bzw. Estergruppierung in sich vereinigen, stellen wichtige Basispolymere für Schmelzklebstoffe (Englisch: Hotmelts) dar. Als Esterkomponente wird vorzugsweise der Acrylsäureethylester eingesetzt.

10

Polyvinylacetale können sein:

Polyvinylacetale entstehen durch Einwirkung von Aldehyden auf Alkohole. Die für die Klebstoffherstellung wichtigsten Acetale sind das

- 15 - Polyvinylformal
- Polyvinylbutyral

20

Beide dienen als plastifizierende Komponente für Klebstoffe auf Phenolharzbasis, das Polyvinylbutyral findet weiterhin Anwendung als Klebfolie in Mehrschichtensicherheitsglas Anwendung.

Polystyrol kann sein:

Polymerisationsprodukt des Styrols.

- 25 Das Monomer (Monostyrol) ist als Bestandteil für Klebstoffgrundstoffe vorwiegend in zwei Bereichen im Einsatz:

- als Copolymer mit weichmachenden Monomeren, insbesondere Butadien, für die Herstellung von Styrol-Butadien-Dispersionen,
- als „polymerisationsfähiges“ Lösungsmittel für die Copolymerisation mit ungesättigten Polyestern

Polyvinylchlorid kann sein:

Polyvinylchlorid ist das Polymerisationsprodukt des Vinylchlorids.

- 10 Verwendung als Grundstoff insbesondere für Plastisolklebstoffe, weiterhin als Copolymerisat mit Vinylacetat zu Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymeren in Lösungsmittelklebstoffe, Dispersionsklebstoffen, Heißsiegelklebstoffen und als Hochfrequenz-
- 15 Schweißhilfsmittel.

Styrol-Butadien-Kautschuk kann sein:

- Der Styrol-Butadien-Kautschuk ist ein typisches Beispiel für ein thermoplastisches Elastomer, das die
- 20 Anwendungseigenschaften von Elastomeren mit denen von Thermoplasten vereinigt. Bei dem Styrol-Butadien-Copolymer (SBS) bzw. dem Styrol-Isopren-Copolymer (SIS) handelt es sich um sog. Dreiblock-Copolymere, die linear aus aufeinanderfolgenden gleichen Monomereinheiten in einzelnen
- 25 Blöcken aufgebaut sind. Die Endblöcke sind Polystyrolsegmente, der Mittelblock Polybutadien (Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer SBS) oder auch Isopren (Styrol-Isopren-Styrol-Blockpolymer SIS).

- Das Verhältnis von Styrol- zu Butadien-(Isopren-) Anteil
- 30 liegt bei ca. 1:3. Im Gegensatz zu Klebschichtpolymeren, die ihre elastischen Eigenschaften einem Weichmacherzusatz

verdanken, wird auf diese Weise eine sog. „innere Weichmachung“ erreicht. Ein besonderer Vorteil dieser Kautschuk-Copolymerisate ist ihre Fähigkeit, Klebschichten mit guten Haftungseigenschaften und hoher Flexibilität zu bilden. Aus diesem Grunde liegt eine wesentliche Anwendung dort, wo die miteinander verklebten Füge­teile im praktischen Einsatz hohen Verformungsbeanspruchungen unterliegen, z.B. bei Schuhwaren oder Gummi/Gummi- bzw. Gummi/metall-Klebungen.

10

Chloroprenkautschuk (CR) kann sein:

Der Chloroprenkautschuk (Polychloropren) entsteht als Polymerisations- und Copolymerisationsprodukt des Chloroprens (2-Chlorbutadien). Neben den guten Haftungseigenschaften besitzen die linearen Makromoleküle eine starke Neigung zur Kristallisation, die zu einer relativ hohen Festigkeit der Klebschicht beiträgt. Diese Polymere bzw. Copolymere sind wichtige Grundstoffe für Kontaktklebstoffe. Die im Polychloroprenmolekül vorhandene Doppelbindung ermöglicht es, mit entsprechend reaktiven Molekülgruppen weitere Vernetzungen durchzuführen. Als thermisch härtende Komponenten dienen hierfür Isocyanate und Phenolharze.

Bei Polychloroprenlatizes werden die Basispolymere mit den entsprechenden Zusatzstoffen (klebrigmachende Harze etc.) mittels geeigneter Emulgatoren und /oder Schutzkolloiden in wässriger Phase dispergiert.

Nitrilkautschuk (NBR) kann sein:

Nitrilkautschuk ist ein Copolymerisat von Butadien mit einem Anteil von ca. 20 bis 40 % Acrylnitril. Der hohe Acrylnitrilanteil verleiht diesen Polymeren eine gute

Weichmacherbeständigkeit, so daß sie sich zum Beispiel für das Kleben von weichgemachten Kunststoffen gut eignen.

Butylkautschuk kann sein:

- 5 Butylkautschuk ist ein Copolymerisat aus einem überwiegenden Anteil (< 97 %) von Isobutylen mit Isopren (< 5 %). In diesem linearen Kettenmolekül liegen in Form der langen Polyisobutylensegmente sehr hohe Kettenanteile an gesättigtem Charakter vor, an denen keine weiteren
- 10 Vernetzungen möglich sind. Die einzige vernetzungsfähige Komponente ist das Isoprenmolekül, somit werden die Gesamteigenschaften des Butylkautschukes durch den Anteil der durch das Isopren vorgegebenen Zahl an Doppelbindungen bestimmt.
- 15 Durch Einbau von chlor- oder bromhaltigen Monomeren kann die Reaktivität weiter beeinflußt werden.

Polysulfid kann sein:

- 20 Rohstoffe für Polysulfid-Dichtstoffe sind seit langem unter dem Handelsnamen Thiokol® bekannt. Polysulfid-Polymere werden durch Umsetzung von Dichlorethylformal mit Natriumpolysulfid gewonnen.

- 25 Das Molekulargewicht der flüssigen Polymere liegt zwischen 3000 und 4000. Sie lassen sich durch Reaktion mit einem Oxidationsmittel, zum Beispiel Mangandioxid, in einen gummielastischen Endzustand überführen.

Polyethylen kann sein:

Wird als Polymerisationsprodukt des Ethylens hergestellt. Die niedrigmolekularen Typen mit Schmelzindizes im Bereich von 2 bis 2000 g/10 min. haben in Kombination mit

- 5 klebrigmachenden Harzen und Mikrowachsen als Schmelzklebstoffe in der Papier- und Pappenindustrie Einsatz gefunden.

Polypropylen kann sein:

- 10 Wird als Polymerisationsprodukt des Propylens hergestellt.

Polypropylen ist als Grundstoff für Schmelzklebstoffe mit mittleren Festigkeitseigenschaften im Einsatz und zwar als ataktisches Polypropylen.

- 15 Fluorierte Kohlenwasserstoffe können sein:

Das Polyfluor-Ethylen-Propylen ist ein Copolymer aus Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen und ist als Grundstoff für Schmelzklebstoffe untersucht worden. Der Vorteil dieser Produkte liegt in der hohen

- 20 Dauertemperaturbelastbarkeit.

Polyamide können sein

Die Polyamide stellen einige der wichtigsten Grundstoffe für die physikalisch abbindenden Schmelzklebstoffe

- 25 (Englisch: Hotmelts) dar. Zur Darstellung der Polyamide sind die im folgenden beschriebenen Umsetzungen, die üblicherweise in der Schmelze unter Stickstoffatmosphäre ablaufen, geeignet:

- Polykondensation von Diaminen mit Dicarbonsäuren

- Polykondensation von Aminocarbonsäuren
- Polykondensation aus Laktamen
- Polykondensation von Diaminen mit dimerisierten Fettsäuren

5

Gesättigte Polyester und Copolyester können sein:

Gesättigte Polyester und Copolyester entstehen durch Polykondensation aus Dicarbonsäuren und Diolen. Sie sind ein wichtiger Grundstoff für Schmelzklebstoffe.

10

Phenol-Formaldehydharze können sein:

Diese Polymere entstehen durch eine Polykondensationsreaktion zwischen Phenol und Formaldehyd, es entstehen hochvernetzte Phenolharze, die als Grundstoff für Klebstoffe zum Beispiel für den Flugzeugbau eingesetzt werden. Reine Phenol-Formaldehydharze weisen im allgemeinen eine zu hohe Sprödigkeit auf. Aus diesem Grund werden sie mit thermoplastischen Polymeren durch Copolymerisation oder Mischkondensation modifiziert, zum Beispiel mit:

20

- Polyvinylformal
- Polyvinylbutyral
- Elastomeren, z.B. Polychloropren und Nitrilkautschuk
- -Polyamiden
- Epoxidharzen

Kresol-/Resorzin-Formaldehydharze können sein:

Neben Phenol als Ausgangsmonomer für die Formaldehydkondensationen finden auch Phenolderivate, wie Kresole und Resorzin als Reaktionspartner Verwendung .

5

Harnstoff-Formaldehydharze können sein:

Eine große Anzahl stickstoffenthaltender organischer Verbindungen ist zur Polykondensation mit Aldehyden befähigt. Für die Anwendung als Klebstoffe haben insbesondere Harnstoff und Melamin Bedeutung erlangt. Bei den Harnstoff-Formaldehydharzen erfolgt der Reaktionsablauf zunächst in Form einer Additionsreaktion in schwach sauer Lösung. Die eigentliche Polykondensationsreaktion , die zur Ausbildung der polymeren Klebschicht führt, führt entweder über die Ausbildung einer Etherbrücke oder Methylenbrücke zu stark vernetzten Polymeren.

10

15

Melamin-Formaldehydharze können sein:

Wie Harnstoff reagiert auch das Melamin mit Formaldehyd unter Ausbildung von Methylolverbindungen. Die Polykondensation verläuft auch bei diesen Verbindungen wie bei den Harnstoffreaktionen über Methylen- oder Methylenether-Verknüpfungen zu hochmolekularen, stark vernetzten, harten und zum Teil spröden Klebschichten.

20

25

Polyimide können sein:

Die Versuche zur Anwendung der Polyimide entstammen den Bemühungen , auf organischer Basis aufgebaute Klebstoffe für hohe Temperaturbeanspruchungen zur Verfügung zu haben.

Die Herstellung technisch nutzbarer Polyimide erfolgt durch Umsetzung der Anhydride 4-basischer Säuren, zum Beispiel Pyromellithsäureanhydrid mit aromatische Diaminen, zum Beispiel Diaminodiphenyloxid. Die Anwendung als Klebstoff erfolgt ausgehend von einem Vorkondensat in Form von Lösungen oder Filmen.

Polybenzimidazole können sein:

Die Polybenzimidazole sind ebenfalls den hochwärmebeständigen Klebstoffe zuzuordnen. Sie entstehen durch eine Polykondensationsreaktion aus aromatischen Teraminen mit Dicarbonsäure.

Polysulfone können sein:

Die Polysulfone gehören ebenfalls in die Gruppe der wärmebeständigen Klebstoffe. Sie werden beispielsweise durch eine Polykondensationsreaktion aus Dihydroxydiphenylsulfon mit Bisphenol A erhalten.

Die eingesetzte Kieselsäure kann eine Stamfdichte von 60 g/l bis 200 g/l aufweisen.

Pyrogene Kieselsäuren sind bekannt aus Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie 4. Auflage, Band 21, Seite 464 (1982). Sie werden hergestellt durch die Flammenhydrolyse von verdampfenden Siliciumverbindungen, wie zum Beispiel Siliciumtetrachlorid in der Knallgasflamme.

Die Hydrophobierung der pyrogen hergestellten Kieselsäuren kann mittels halogenfreier Silane erfolgen.

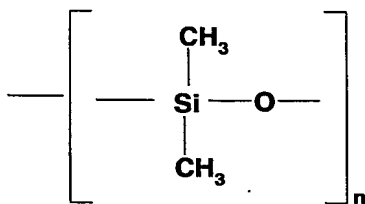
Die Verdichtung kann mittels eines Walzenverdichters erfolgen. Bevorzugt kann die Verdichtung mittels eines Pressbandfilters gemäß EP 0 280 851 B1 erfolgen.

5 Beispielsweise können als pyrogen hergestellte, hydrophobe, verdichtete Kieselsäuren folgende Kieselsäuren mit der Gruppierung eingesetzt werden (siehe auch Tabelle 1):

AEROSIL® R 202 VV 60

AEROSIL® R 202 VV 90

Gruppierung:

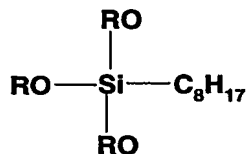


10

AEROSIL® R 805 VV 60

AEROSIL® R 805 VV 90

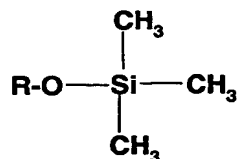
Gruppierung:



15 AEROSIL® R 812 VV 60

AEROSIL® R 812 VV 90

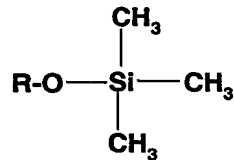
Gruppierung:



AEROSIL® R 812S VV 60

AEROSIL® R 812S VV 90

Gruppierung:



- 5 Die Stampedichte dieser Kieselsäuren kann 60 g/l bis 200 g/l betragen.

- Die Hydrophobierung kann zum Beispiel mit einem Silikonöl, mit einem Octylsilan, mit Hexadimethyldisilazan, mit einem
- 10 Methacrylatsilan oder mit einem Octamethylcyclotetrasiloxan erfolgen.

Der Kohlenstoffgehalt der pyrogen hergestellten Kieselsäuren kann 1,0 bis 6,5 Gew.-% betragen.

- Die pyrogen hergestellten Kieselsäuren können eine BET-
- 15 Oberfläche von 80 bis 290 m²/g aufweisen.

Die physikalisch-chemischen Kenndaten dieser Kieselsäuren sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1:

Prüfmethode	Aerosil® R202	Aerosil® R805	Aerosil® R812	Aerosil® R812S	Aerosil® R104	Aerosil® R106	Aerosil® R816	Aerosil® R711
Verhalten gegenüber Wasser	hydrophob							
Aussehen	Lockeres weißes Pulver							
Oberfläche nach BET1) m ² /g	100±20	150±25	260±30	220±25	150±25	250±30	190±20	150±25
Mittlere Größe der Primärteilchen	14	12	7	7	12	7	12	12
Stampfdichte ²⁾ ca.-Wert normaler Ware g/l verdichteter Ware (Zusatz „V“) ¹²⁾ g/l VV-Ware (Zusatz: „VV“) ¹³⁾ g/l	50 60/90	50 60/90	50 60/90	50 60/90	50 60/90	50 60/90	40 60/90	60/90
Trocknungsverlust ³⁾ (2 h bei 105°C) bei Verlassen des Lieferwerkes Gew.-%	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5		≤ 1,0	≤ 1,5

Glühverlust ^{4) 7)} Gew.-% (2 h bei 1000°C)	4 - 6	5 - 7	1,0 - 2,5	1,5 - 3,0			2,0 - 4,0	6,0 - 11,0
C-Gehalt	3,5 - 5,0	4,5 - 6,5	2,0 - 3,0	3,0 - 4,0	1 - 2	1,5 - 3,0	1,2 - 2,2	4,5 - 6,5
PH-Wert ^{5) 10)}	4 - 6	3,5 - 5,5	5,5 - 7,5	5,5 - 7,5	≥ 4,0	≥ 3,7	4,0 - 5,5	4,0 - 6,0
SiO ₂ ⁸⁾	≥ 99,8	≥ 99,8	≥ 99,8	≥ 99,8	≥ 99,8	≥ 99,8	≥ 99,8	≥ 99,8
Al ₂ O ₃ ⁸⁾	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,05
Fe ₂ O ₃ ⁸⁾	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,03
TiO ₂ ⁸⁾	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03	≤ 0,03
HCl ¹¹⁾	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,02	≤ 0,025	≤ 0,025	≤ 0,01
Gebindegröße (netto) ¹²⁾ kg	10	10	10	10	10	10	10	10

1) in Anlehnung an DIN 66131

2) in Anlehnung an DIN ISO 787/11, JIS K 5101/18 (nicht gesiebt)

3) in Anlehnung an DIN ISO 787/2, ASTM D 280, JIS K 5101/21

4) in Anlehnung an DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23

5) in Anlehnung an DIN ISO 787/9, ASTM D 1208, JIS K 5101/24

7) bezogen auf die 2 h bei 105°C getrocknete Substanz

8) bezogen auf die 2 h bei 1000°C gegläute Substanz

10) in Wasser:Methanol = 1:1

11) HCl-Gehalt ist Bestandteil des Glühverlustes

12) V-Ware wird in Säcken zu 15 kg netto geliefert

13) VV 60 wird in Säcken zu 10 kg, VV 90 in Säcken zu 15 kg geliefert

VV 60 bedeutet, mit einer Stampfdichte von ca. 60 g/l verdichtete Kieselsäure, und VV 90 bedeutet, mit einer Stampfdichte von ca. 90 g/l verdichtete Kieselsäure.

AEROSIL® R 202, AEROSIL® R 805, AEROSIL® R 812 und AEROSIL®
5 R 812S haben jeweils Stampfdichten von ca. 50 g/l.

Mit diesen Kieselsäuren ist es erfindungsgemäß möglich, den zeitlichen Aufwand für die Herstellung der thixotropen Kleb- und Dichtstoffe im Vergleich zu den standard verdichteten Kieselsäuren, bei gleich gut bleibenden
10 rheologischen und anwendungstechnischen Eigenschaften zu verkürzen. Durch diese Zeitersparnis bei der Herstellung der thixotropen Kleb- und Dichtstoffe können die Kosten reduziert werden.

Erfindungsgemäß ist es überraschend, daß verdichtete,
15 hydrophobe, pyrogene Kieselsäuren sich von verdichteten, hydrophilen, pyrogenen Kieselsäuren deutlich unterscheiden. So nehmen die Viskositäten der verschiedenen thixotropierten Kleb- und Dichtstoffsysteme mit zunehmender Verdichtung nicht nennenswert ab und andere
20 anwendungstechnische Eigenschaften, wie zum Beispiel Ablaufverhalten an geneigten und senkrechten Flächen, verschlechtern sich nicht, sofern während des Dispergiervorgangs angemessen hohe Scherkräfte angewendet werden. Die Einarbeitung der verdichteten hydrophoben
25 Kieselsäuren in die verschiedenen Kleb- und Dichtstoffrohstoffe ist deutlich kürzer als mit den standard verdichteten hydrophoben Kieselsäuren, die Stampfdichten von ca. 50 g/l aufweisen.

Damit können die verschiedenen Kleb- und Dichtstoffsysteme
30 in kürzerer Zeit hergestellt werden. Dies bedeutet eine Verbesserung der bisherigen Technik.

Durch die ermöglichte Verkürzung der Einarbeitungszeit der verdichteten, hydrophoben, pyrogenen Kieselsäure wird

darüber hinaus die Temperaturerhöhung während des Einmischvorgangs reduziert. Diese Reduzierung der Temperaturerhöhung ist insbesondere ein Vorteil für hochviskose, temperaturempfindliche Strukturklebstoffe und Dichtstoffe, wie z.B. auf Basis Polyesterharz, Vinylesterharz, Epoxidharz, Polyurethanharz, die mit Produktionsdissolvern oder ähnlichen Dispergieraggregaten in größeren Absätzen hergestellt werden, da durch zu langes Einmischen der Kieselsäure in die hochviskosen Polymersysteme es zu lokalen Überhitzungen kommen kann, wodurch die Polymersysteme geschädigt werden können. Durch die verkürzte Einmischzeit dieser verdichteten, hydrophoben, pyrogenen Kieselsäuren wird diese Gefahr verringert.

15

Durch die Verringerung der Temperaturerhöhung während des Einmischvorgangs erreicht man auch eine Verringerung der Emission von gesundheitsschädlichen, leicht flüchtigen Substanzen, wie z.B. Styrol, Epichlorhydrin oder Polyaminen, und man kann die Kosten für umfangreiche Absauganlagen reduzieren.

25

Je nach Kleb- und Dichtstoffrezeptur und Scherkräften können die Viskositäten der Kleb- und Dichtstoffsysteme, die mit den verdichteten hydrophoben, pyrogenen Kieselsäuren thioxtrapiert sind, im Vergleich zu den Standard verdichteten, hydrophoben, pyrogenen Kieselsäuren geringfügig niedriger sein. Dies ist ein Vorteil für Kleb- und Dichtstoffproduzenten, die damit ohne Änderung ihrer Rezeptur allein durch Änderung von Verfahrensparametern wie Drehzahl des Mixers und Verweilzeit der Masse in der Mischereinrichtung zwei verschiedene rheologisch eingestellte Kleb- und Dichtstoffsysteme herstellen können; sehr hochviskose und thixotrop eingestellte und geringfügig

30

niedriger eingestellte hochviskose und thixotrope Kleb- und Dichtstoffsysteme. Damit können Kosten reduziert werden, da man nicht eine zweite Rezeptur erstellen muss.

- 5 Weitere Vorteile, die man mit diesen höher verdichteten hydrophoben, pyrogen hergestellte Kieselsäuren erreicht, sind verringerte Staubentwicklung und geringeres Volumen, die zum Beispiel bei der Anlagenplanung von Vorteil sein können.
- 10 Die Anwendungen der erfindungsgemäßen hochviskosen, thixotropen Klebstoff- und Dichtstoffsysteme sind zum Beispiel Verklebungen von Metallen und Kunststoffen, Verklebungen und Abdichtungen von Glasfassaden für Hotelbauten, Verklebungen im Schiffsbau, Anlagenbau,
- 15 Windkraftanlagenbau und Automobilbau.

Beispiele:

Beispiel 1: Klebstoffe auf Epoxydharzbasis

Die eingesetzten Stoffe AEROSIL® sind pyrogen hergestellte Siliziumdioxide:

- ```
-AEROSIL® R 202
-AEROSIL® R 202 VV 60
-AEROSIL® R 202 VV 90
```

## Prüfrezeptur Epoxydharz

- 25 Komponente A: 94,4 % Araldit M (Bisphenol A- Harz)  
(Harzbp.) 5,6 % AEROSIL® R 202 (pyrogene  
Kieselsäure)

Komponente B: 90,9 % Euredur 250 (Polyaminoamidhärter)  
(Härterkp.) 9,1 % HY 960 (tert. Amin als Beschleuniger)

**Beispiel 1:****Arbeitsweise:**

Direkte Zugabe der Kieselsäure in das Epoxidharz.

Vollständige Benetzung der Kieselsäure mit dem Harz mit dem

5 Labordissolver (Ø 5cm, Cowles-Schreibe) bei 1000 Upm.

Messung der Einarbeitungszeit. Dispergierung mit dem

Labordissolver bei 3000 Upm, 5 min. Anschließend Entlüftung

der Proben. Lagerung der Harz/Kieselsäuremischung 1,5 h bei

25°C, danach Einmischen der auf 25°C temperierten

10 Härterkomponente 1 min bei 1000 Upm; Messung der Viskosität

mit dem Brookenfield-Rotationsviscosimeter bei 2,5 Upm und

20 Upm, jeweils sofort nach Härterzugabe sowie nach 15 min,

30 min und 45 min. Berechnung der Thixotropie-Indizes.

Tabelle 2: Prüfungsergebnisse von Beispiel 1

| Prüfergebnisse<br>Bezeichnung      | Einarbeitungszeit<br>in sec. | Viskosität in<br>Pas vor<br>Härterzugabe | Thix-Index | Viskosität in<br>Pas nach<br>Härterzugabe | nach 15 min | 30 min | 45 min |
|------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|------------|-------------------------------------------|-------------|--------|--------|
| Probe 1:<br>Aerosil® R202          | 142                          | 398                                      | 5,2        | 51                                        | 48          | 47     | 45     |
| Probe 2:<br>Aerosil® R 202<br>W 60 | 140                          | 398                                      | 5,2        | 50                                        | 47          | 46     | 44     |
| Probe 3:<br>Aerosil® R 202<br>W 90 | 34                           | 368                                      | 5,1        | 49                                        | 48          | 45     | 43     |



## Auswertung:

Die Verdickungs- und Thixotropierwirkung von AEROSIL® R 202 VV 60 ist sowohl in Araldit M als auch nach Härtergabe nahezu identisch mit AEROSIL® R 202, bei AEROSIL® R 202 VV 90 nimmt sie aufgrund der höheren Stampfdichte im Vergleich zu AEROSIL® R 202 geringfügig ab. Auch die Viskositätsrückgänge zu Beginn der Aushärtung sind bei AEROSIL® R 202 VV 60 und AEROSIL® R 202 VV 90 mit AEROSIL® R 202 gut vergleichbar, das heißt, während der Aushärtung bleiben die Viskositäten nahezu konstant, so daß an geneigten oder senkrechten Flächen das thixotropierte Epoxidharz nicht abläuft.

Die Tabelle von Beispiel 1 zeigt für alle drei AEROSIL®-Typen vergleichend die Einarbeitungszeit, das heißt die Zeit, die benötigt wird, bis das AEROSIL vollständig mit dem Epoxidharz benetzt wurde und von der Oberfläche verschwunden ist. AEROSIL® R 202 VV 90 zeigt hier den Vorteil der deutlich kürzeren Einarbeitungszeit zu AEROSIL® R 202 und AEROSIL® R 202 VV 60. Ferner ist die Staubentwicklung bei AEROSIL® 202 VV 90 geringer als bei AEROSIL® R 202 und AEROSIL® R 202 VV 60. Darüber hinaus kann das geringere Volumen von AEROSIL® R 202 VV 90 auch Vorteile bei der Anlagenauslegung der Dispergieranlagen haben.

**Beispiel 2:** Klebstoffe auf Epoxydharzbasis:

Die eingesetzten Stoffe AEROSIL (R) sind pyrogen hergestellte Siliziumdioxide:

- AEROSIL® R 202
- 5     -AEROSIL® R 202 VV 60
- AEROSIL® R 202 VV 90
- AEROSIL® R 805
- AEROSIL® R 805 VV 60
- AEROSIL® R 805 VV 90

## 10     Arbeitsweise:

Prüfrezeptur Epoxydharz

- Komponente A: 92,0 % Araldit M (Bisphenol A- Harz)  
(Harzkip.)       8,0 % AEROSIL® R 202 (pyrogene Kieselsäure)
- 15   Komponente B: 90,9 % Euredur 250 (Polyaminoamidhärter)  
(Härterkip.)     9,1 % HY 960 (tert. Amin als Beschleuniger)

Direkte Zugabe der Kieselsäure in das Epoxidharz.

Vollständige Benetzung der Kieselsäure mit dem Harz mit dem Labordissolver (Ø 5cm, Cowles-Schreibe) bei 1000 Upm.

Messung der Einarbeitungszeit. Dispergierung mit dem

- 20   Labordissolver bei 3000 Upm, 5 min. Anschließend Entlüftung der Proben. Lagerung der Harz/Kieselsäuremischung 1,5 h bei 25°C, danach Einmischen der auf 25°C temperierten Härterkomponente 1 min bei 1000 Upm; Messung der Viskosität mit dem Brookfield-Rotationsviscosimeter bei 2,5 Upm und 20
- 25   Upm, jeweils sofort nach Härtezugabe sowie nach 15 min, 30 min und 45 min. Berechnung der Thixotropie-Indizes.

Tabelle 3: Prüfungsergebnisse von Beispiel 2

| Prüfergebnisse<br>Bezeichnung       | Einarbeitungszeit | Viskosität in<br>Pas vor<br>Härterzugabe | Thix-Index | Viskosität in<br>Pas nach<br>Härterzugabe | sofort, nach<br>15 min | 30 min | 45 min |
|-------------------------------------|-------------------|------------------------------------------|------------|-------------------------------------------|------------------------|--------|--------|
| Probe 4:<br>Aerosil® R 202          | 298               | 1045                                     | 5,9        | 168                                       | 174                    | 160    | 153    |
| Probe 5:<br>Aerosil® R 202<br>VV 60 | 82                | 1118                                     | 6,4        | 149                                       | 146                    | 140    | 134    |
| Probe 6:<br>Aerosil® R 202<br>VV 90 | 58                | 1112                                     | 6,4        | 127                                       | 129                    | 124    | 120    |
| Probe 7:<br>Aerosil® R 805          | 257               | 378                                      | 4,7        | 103                                       | 91                     | 77     | 64     |
| Probe 8:<br>Aerosil® R 805<br>VV 60 | 51                | 368                                      | 4,6        | 98                                        | 90                     | 74     | 63     |
| Probe 9:<br>Aerosil® R 805<br>VV 90 | 30                | 296                                      | 4,5        | 89                                        | 82                     | 71     | 53     |

**Auswertung:**

Die Verdickungs- und Thixotropierwirkungen von AEROSIL® R 202 VV 60 und AEROSIL® R 202 VV 90 sind in Araldit M nahezu identisch mit AEROSIL® R 202, nach Härterzugabe zeigen die  
5 Formulierungen mit AEROSIL® R 202 VV 60 und AEROSIL® R 202 VV 90 etwas geringere Viskositäten als die Formulierung mit AEROSIL® R 202. Sowohl AEROSIL® R 202 VV 60 als auch AEROSIL® R 202 VV 90 zeigen hier den Vorteil der deutlich kürzeren Einarbeitungszeit im Vergleich zu AEROSIL® R 202.

10

Die Verdickungs- und Thixotropierwirkungen von AEROSIL® R 805 VV 60 und AEROSIL® R 805 VV 90 sind sowohl in Araldit M als auch nach Härterzugabe etwas niedriger als bei  
15 AEROSIL® R 805. Sowohl AEROSIL® R 805 VV 60 als auch AEROSIL® R 805 VV 90 zeigen hier den Vorteil der deutlich kürzeren Einarbeitungszeit im Vergleich zu AEROSIL® R 805.

**Beispiel 3:**

Einwaage des Desmoseal M 100, gefolgt von Mesamoll. Zugabe  
20 von Dynasytan Glymo, anschließend homogenisieren mit dem Labordissolver bei 1000 Upm. Zugabe von Omya BLP-3 und homogenisieren mit dem Dissolver bei 1000 Upm. Zugabe von AEROSIL®. Homogenisieren mit dem Dissolver bei 1000 Upm und  
25 dispergieren 10 min. bei 3000 Upm unter Vakuum. Ermittlung rheologischer Kennwerte bei 25 °C und des Ablaufverhaltens nach ASTM-D-2202. Der Dichtstoff wird bei dieser Prüfung in einen genormten Prüfblock gefüllt und in senkrechter Stellung bei Raumtemperatur gelagert. Die Ablaufstrecke des unteren Randes des eingefüllten Dichtstoffes wird in mm  
30 gemessen.

Die eingesetzten Stoffe AEROSIL (R) sind pyrogen hergestellte Siliziumdioxide:

- AEROSIL® R 202
- AEROSIL® R 202 VV 60
- 5        -AEROSIL® R 202 VV 90

Für die Beispiele wird eine einfache 1K-Polyurethan-Dichtstoffrezeptur basierend auf Desmoseal M 100 verwendet, wobei MDI-Prepolymere auch zur Herstellung von Polyurethan-Klebstoffen verwenden werden können.

10

1-K- Polyurethan-Dichtstoff Prüfrezeptur:

|    |                                       | Gew. % |
|----|---------------------------------------|--------|
|    | Desmoseal (R) M 100 (PUR-Prepolymer)  | 35     |
|    | Mesamol (R) (Weichmacher)             | 25     |
| 15 | Omya (R) BLP3 (Kreide)                | 33,7   |
|    | Dynasytan (R) Glymo (Silan)           | 0,3    |
|    | AEROSIL® R 202 (pyrogene Kieselsäure) | 6,0    |

Tabelle 4: Prüfungsergebnisse von Beispiel 3

| Prüfergebnisse:                   | Einarbeitungszeit<br>in s | Fließgrenze<br>in Pa | Viskosität<br>in Pa s | Ablaufverhalten<br>mm |
|-----------------------------------|---------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Probe 10:<br>Aerosil® R 202       | 92                        | 280                  | 90                    | 2                     |
| Probe 11:<br>Aerosil® R 202 VW 60 | 90                        | 279                  | 89                    | 2                     |
| Probe 12:<br>Aerosil® R 202 VW 90 | 55                        | 242                  | 79                    | 2,5                   |

## Auswertung:

Die Tabelle 4 von Beispiel 3 zeigt die Viskositäten und Fließgrenzen sowie das Ablaufverhalten des mit verschiedenen AEROSIL®-Typen thixotropierten 1-Komponenten-Polyurethan-Dichtstoffes. Man erreicht mit AEROSIL® R 202 VV 60 und AEROSIL® R 202 VV 90 sowohl die höchsten Fließgrenzen als auch gute vergleichbare Fließgrenzen und Viskositäten. Nur geringfügig niedriger sind die Fließgrenzen und Viskositäten des 1-Komponenten-Polyurethan-Dichtstoffes bei Verwendung von AEROSIL® R 202 VV 90. Die gleichen Unterschiede findet man auch bei der Messung des Ablaufverhaltens. AEROSIL® R 202 VV 90 zeigt hier den Vorteil der deutlich kürzeren Einarbeitungszeit im Vergleich zu AEROSIL® R 202 VV 60 und AEROSIL® R 202.

15

**Beispiel 4:**

Die eingesetzten Stoffe AEROSIL (R) sind pyrogen hergestellte Siliziumdioxide:

- AEROSIL® R 202
- AEROSIL® R 202 VV 60
- AEROSIL® R 202 VV 90
- AEROSIL® R 812
- AEROSIL® R 812 VV 60
- AEROSIL® R 812 VV 90

25 Prüfrezeptur: 6 % pyrogene Kieselsäure in Derakane® Momentum

## Arbeitsweise:

30 Als Prüfharz wurde das Vinylesterharz Derakane® Momentum verwendet. Die Kieselsäurekonzentration betrug 6 Gew.-%. Direkte Zugabe der Kieselsäure in das Vinylesterharz.

Vollständige Benetzung der Kieselsäure mit dem Harz mit dem Labordissolver ( $\emptyset$  5 cm, Cowles-Scheibe) bei 1000 Upm. Messung der Einarbeitungszeit . Dispergierung mit dem Labordissolver bei 3000 Upm, 5 min. Anschließend Entlüftung  
5 der Proben. Lagerung der Harz/Kieselsäure-Mischung 1,5 h bei 25°C, Messung der Viskositäten mit dem Brookenfield-Rotationsviscositmeter bei 5 und 50 Upm. Berechnung des Thixotropie-Index (TI).



Tabelle 5: Prüfungsergebnisse von Beispiel 4

| Prüfergebnisse:                            | Einarbeitungszeit<br>in s | Thixotropie-Index | Viskosität<br>in Pa s |
|--------------------------------------------|---------------------------|-------------------|-----------------------|
| Probe 13:<br>ASTM-D 2202<br>Aerosil® R 202 | 80                        | 5,7               | 270                   |
| Probe 14:<br>Aerosil® R 202 VV 60          | 39                        | 5,7               | 245                   |
| Probe 15:<br>Aerosil® R 202 VV 90          | 24                        | 5,4               | 220                   |
| Probe 16:<br>Aerosil® R 812                | 119                       | 4,5               | 119                   |
| Probe 17:<br>Aerosil® R 812 VV 60          | 75                        | 4,1               | 80                    |
| Probe 18:<br>Aerosil® R 912 VV 90          | 34                        | 4,1               | 74                    |

**Auswertung:**

Die Verdickungs- und Thixotropierwirkungen von AEROSIL® R 202 VV 60 und AEROSIL® R 202 VV 90 bzw. AEROSIL® R 812 VV 60 und AEROSIL® R 812 VV 90 sind in Derakane® Momentum  
5 etwas niedriger als bei AEROSIL® R 202 bzw. AEROSIL® R 812.

Sowohl AEROSIL® R 202 VV 60 als auch AEROSIL® R 202 VV 90 zeigen hier den Vorteil der deutlich kürzeren Einarbeitungszeit im Vergleich zu AEROSIL® R 202. Das gleiche gilt bei AEROSIL® R 812 VV 60 und AEROSIL® R 812  
10 AEROSIL® R VV 90 im Vergleich zu AEROSIL® R 812.

**Beispiel 5:**

Die eingesetzten Stoffe AEROSIL (R) sind pyrogen hergestellte Siliziumdioxide:

- 15        -AEROSIL® R 202
- AEROSIL® R 202 VV 60
- AEROSIL® R 202 VV 90
- AEROSIL® R 812
- AEROSIL® R 812 VV 60
- 20        -AEROSIL® R 812 VV 90

Prüfrezeptur: 6 % pyrogene Kieselsäure in Palatal (R) A 410

**Arbeitsweise:**

Als Prüfharz wurde das Polyesterharz Palatal A420  
25 verwendet. Die Kieselsäurekonzentration betrug 6 Gew.-%.

Direkt Zugabe der Kieselsäure in das Polyesterharze.  
Vollständige Benetzung der Kieselsäure mit dem Harz mit dem Labordissolver (Ø = 50 cm, Cowles-Scheibe) bei 1000 Upm.  
Messung der Einarbeitungszeit. Dispergierung mit dem

Labordissolver bei 3000 Upm, 5 min. Anschließend Entlüftung der Proben. Lagerung der Harz/Kieselsäuremischung 1,5 h bei 25°C, Messung der Viskosität mit dem Brookenfield-Rotationsviscometer bei 5 und 50 Upm. Berechnung des

5 Thioxtropie-Index (TI).

Tabelle 6: Prüfungsergebnisse von Beispiel 5

| Prüfergebnisse:                            | Einarbeitungszeit<br>in s | Thixotropie-Index | Viskosität<br>in Pa s |
|--------------------------------------------|---------------------------|-------------------|-----------------------|
| Probe 19:<br>ASTM-D 2202<br>Aerosil® R 202 | 50                        | 6,0               | 218                   |
| Probe 20:<br>Aerosil® R 202 VV 60          | 37                        | 5,8               | 228                   |
| Probe 21:<br>Aerosil® R 202 VV 90          | 18                        | 6,6               | 267                   |
| Probe 22:<br>Aerosil® R 812                | 63                        | 4,8               | 151                   |
| Probe 23:<br>Aerosil® R 812 VV 60          | 56                        | 4,8               | 122                   |
| Probe 24:<br>Aerosil® R 812 VV 90          | 19                        | 4,0               | 60                    |

## Auswertung:

Die Verdickungs- und Thioxotropierwirkungen von AEROSIL® R 202 VV 60 und AEROSIL® R 202 VV 90 bzw. AEROSIL® R 812 VV 60 und AEROSIL® R 812 VV 90 sind in Palatal A 420 etwas  
5 niedriger als bei AEROSIL® R 202 bzw. AEROSIL® R 812.

Sowohl AEROSIL® R 202 VV 60 als auch AEROSIL® R 202 VV 90 zeigen hier den Vorteil der deutlich kürzeren Einarbeitungszeit im Vergleich zu AEROSIL® R 202. Das  
gleiche gilt bei AEROSIL® R 812 VV 60 und AEROSIL® R 812 VV  
10 90 im Vergleich zu AEROSIL® R 812.

## Patentanspruch:

1. Kleb- und Dichtstoffsysteme auf Basis Epoxidharze,  
Polyurethan, silanterminierte Polymere, Silikone,  
ungesättigte Polyesterharze, Vinylesterharze, Acrylate,  
5 Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylether,  
Ethylen-Vinylacetat, Ethylen-Acrylsäure-Copolymere,  
Polyvinylacetate, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Styrol-  
Butadien-Kautschuk, Chloroprenkautschuk,  
Nitrilkautschuk, Butylkautschuk, Polysulfid,  
10 Polyethylen, Polypropylen, fluorierte  
Kohlenwasserstoffe, Polyamide, gesättigte Polyester und  
Copolyester, Phenol-Formaldehydharze, Kresol-/Resorzin-  
Formaldehydharze, Harnstoff-Formaldehydharze, Melamin-  
Formaldehydharze, Polyimide, Polybenzimidazole,  
15 Polysulfone dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 Gew.-% bis  
15 Gew.-% einer verdichteten hydrophoben, pyrogenen  
Kieselsäure enthalten.

### Zusammenfassung

#### Kleb- und Dichtstoffsysteme

- Kleb- und Dichtstoffsysteme auf Basis Epoxidharze,  
5 Polyurethan, silanterminierte Polymere, Silikone,  
ungesättigte Polyesterharze, Vinylesterharze, Acrylate,  
Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylether, Ethylen-  
Vinylacetat, Ethylen-Acrylsäure-Copolymere,  
Polyvinylacetate, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Styrol-  
10 Butadien-Kautschuk, Chloroprenkautschuk, Nitrilkautschuk,  
Butylkautschuk, Polysulfid, Polyethylen, Polypropylen,  
fluorierte Kohlenwasserstoffe, Polyamide, gesättigte  
Polyester und Copolyester, Phenol-Formaldehydharze, Kresol-  
/Resorzin-Formaldehydharze, Harnstoff-Formaldehydharze,  
15 Melamin-Formaldehydharze, Polyimide, Polybenzimidazole,  
Polysulfone, die 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% einer verdichteten,  
hydrophoben pyrogenen Kieselsäure enthalten.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**